

(19)



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



(11)

EP 2 730 678 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
14.05.2014 Bulletin 2014/20

(51) Int Cl.:
C23C 18/12 (2006.01) **A47J 36/02** (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **13191586.0**

(22) Date de dépôt: **05.11.2013**

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
BA ME

(30) Priorité: **13.11.2012 FR 1260766**

(71) Demandeur: **SEB SA
69130 Ecully (FR)**

(72) Inventeurs:

- Muller, Pierre Jean**
74540 Saint Félix (FR)
- Dubanchet, Aurélien**
73100 Grésy sur Aix (FR)
- Perillon, Jean-Luc**
26130 Saint Paul Trois Chateaux (FR)

(74) Mandataire: **Novagraaf Technologies
122, rue Edouard Vaillant
92593 Levallois-Perret Cedex (FR)**

(54) **Article en fonte d'acier comprenant un revêtement vitreux et procédé de fabrication d'un tel article**

(57) La présente invention concerne un article, notamment culinaire, comprend un support en fonte d'acier présentant deux faces opposées. Selon l'invention, l'article comporte un revêtement vitreux se présentant sous la forme d'au moins une couche continue d'un matériau sol-gel comprenant une matrice formée à partir d'au moins un polyalcoxylate métallique et au moins une huile de silicium réactive ou non, la couche de matériau sol-

gel étant disposée directement sur l'une au moins des faces dudit support, et la face munie d'un revêtement vitreux présente une rugosité de surface Ra comprise entre 3 et 15 μm avec un nombre de pics par centimètre RPC compris entre 50 et 200.

La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel article.

EP 2 730 678 A1

Description

[0001] La présente invention concerne de manière générale un article en fonte d'acier comprenant au moins une face qui présente une rugosité spécifique et est munie d'un revêtement vitreux comprenant une huile de silicone. La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un invention un revêtement synthétisé par voie sol-gel à partir d'une tel article.

5 **[0002]** Par fonte d'acier, on entend, au sens de la présente invention, une fonte de type alliage ferreux.

[0003] Par revêtement vitreux, on entend au sens de la présente solution à base de précurseurs en phase liquide, qui se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation) à basse température. 10 Le revêtement ainsi obtenu est un revêtement hybride organique-inorganique.

[0004] Par revêtement organique-inorganique, on entend au sens de la présente invention, un revêtement dont le réseau est essentiellement inorganique, mais qui comporte des groupements organiques, notamment en raison des précurseurs utilisés et de la température de cuisson du revêtement et de la présence d'huile de silicone.

[0005] Dans le domaine des revêtements sol-gel, on connaît notamment ceux obtenus à partir d'alcoxydes métalliques 15 à base de silicium (silanes) ou ceux à base d'aluminium (aluminates). Ces revêtements ont actuellement un développement important dans le domaine des articles culinaires, et plus particulièrement ceux dont le support est en acier inoxydable ou en aluminium. Ils sont notamment utilisés à titre de revêtements antiadhésifs recouvrant la surface interne de cuisson.

[0006] En ce qui concerne les articles en fonte d'acier, les revêtements protecteurs et/ou décoratifs connus à ce jour 20 sont à base d'émail ou d'huile végétale.

[0007] En ce qui concerne plus particulièrement les articles culinaires en fonte d'acier émaillés, ceux-ci sont émaillés tant sur leur face intérieure, que sur leur face extérieure, avec des émaux mats ou brillants. Ils présentent toutefois de nombreux inconvénients. En effet, pour l'émaillage d'un support en fonte, il est impératif d'utiliser une fonte grise, avec 25 une composition chimique telle que le pourcentage massique de carbone (par rapport au poids total du support) soit compris entre 3,2 et 3,7%, celui du silicium compris entre 2,2 et 3%, celui du manganèse entre 0,4 et 0,7%, celui du phosphore entre 0,4 et 1%, et enfin celui du soufre entre 0,05 et 0,1% en poids. Si cela n'est pas pris en compte, des défauts d'aspect dans l'émail risquent d'apparaître après la cuisson, par exemple des points noirs, ou un phénomène de piqûres.

[0008] D'autre part avant l'émaillage, un traitement mécanique poussé (grenaillage fort) est préconisé pour augmenter 30 la surface superficielle du support et enlever les impuretés laissées lors du moulage de l'article en fonte, de manière à améliorer l'adhérence de l'émail sur la fonte.

[0009] De plus, l'émaillage de la fonte d'acier nécessite la plupart du temps (hormis pour un émail mat) une double cuisson : une première cuisson à 800°C-840°C pour dégazer le substrat avant application de la deuxième couche d'émail ; et une deuxième cuisson pour la deuxième couche d'émail à 770-800°C. Le procédé d'émaillage de la fonte 35 d'acier est long et très consommateur d'énergie, et donc finalement coûteux.

[0010] Enfin, en raison des températures élevées de cuisson et de des variations d'épaisseur dans la couche d'émail ou dans le support le risque de rebut (notamment pour des défauts de type lignage (défauts du métal reproduits par le revêtement) est élevé : il avoisine souvent 20% ce qui est supérieur d'un ordre de grandeur à ce que l'on observe généralement avec un émail pour aluminium.

[0011] Par ailleurs, les articles en fonte d'acier enduits d'une huile végétale de couleur noire sont souvent attractifs à 40 neuf, mais sont connus pour être incompatibles avec une cuisine saine et pratique. En outre, de tels articles sont difficiles à nettoyer et présentent, à l'usage, une faible dureté et une faible résistance à l'oxydation. Enfin d'un point de vue esthétique, l'utilisation d'une huile végétale pour recouvrir un support en fonte d'acier restreint la gamme de couleurs au seul noir.

[0012] Or, la demanderesse a maintenant mis au point un procédé permettant de déposer un revêtement vitreux sur 45 un support en fonte, qui présente des propriétés de résistance au lave-vaisselle et d'adhérence au support, qui permettent d'éviter tous les inconvénients précités. En outre, un tel procédé permet de déposer un revêtement vitreux dont la couleur peut être choisie dans une gamme de couleur aussi étendue que dans le cas d'un revêtement en émail (sans être réduite au noir comme dans le cas d'une huile végétale).

[0013] Il est connu de l'homme de l'art d'utiliser des revêtements sol-gel sur articles en fonte d'acier. Toutefois, ces revêtements ne sont pas directement en contact avec le support en fonte de l'article dans la mesure où ils sont déposés 50 sur une couche émaillée intermédiaire. Par exemple, la demande de brevet américain US 2011/0111239 enseigne un revêtement antiadhésif pour surfaces en acier ou fonte d'acier comprenant une première couche d'émail vitrifié obtenue à partir d'une composition de fritte d'émail chauffée à une température de l'ordre de 700°C, dont une partie est rendue rugueuse et sur laquelle est déposée une couche de revêtement sol-gel obtenue à partir d'alcoxydes métalliques. Cependant, US 2011/0111239 enseigne clairement que le revêtement bicoche émail/sol-gel permet d'éviter les inconvénients d'un revêtement entièrement sol-gel pour fonte, qui serait faiblement antiadhésif, mais aussi rugueux et pouvant 55 facilement se corroder au lave-vaisselle.

[0014] La demanderesse a maintenant prouvé qu'il était possible de résoudre ce problème de résistance au lave-vaisselle d'un revêtement vitreux obtenu par voie sol-gel déposé directement sur le support en fonte en incorporant dans la matrice à base de polyalcoxylate métallique du revêtement vitreux une huile de silicone, réactive ou non. Par ailleurs, le problème de l'adhérence sur le support en fonte du revêtement vitreux est résolu par un état de surface adapté au dépôt d'un revêtement vitreux obtenu par voie sol-gel.

[0015] Plus particulièrement, la présente invention a pour objet un article comprenant un support en fonte d'acier présentant deux faces opposées, caractérisé en ce qu'il comporte un revêtement vitreux se présentant sous la forme d'au moins une couche continue d'un matériau sol-gel comprenant une matrice formée à partir d'au moins un polyalcoxylate métallique et au moins une huile de silicone réactive ou non, ladite couche de matériau sol-gel étant disposée directement sur l'une au moins des faces dudit support, et

en ce que ladite face munie d'un revêtement vitreux présente une rugosité de surface Ra comprise entre 3 et 15 μm avec un nombre de pics par centimètre RPC compris entre 50 et 200, et de préférence compris entre 90 et 120 selon la norme EN 10049 (« Mesure de la rugosité moyenne ra et du nombre de pics par centimètre RPC sur les produits plats métalliques »).

[0016] La formation par voie sol-gel (par enduction puis séchage et cuisson) d'un revêtement vitreux ne nécessitant pas une cuisson élevée (entre 200°C et 400°C), il est possible d'utiliser, dans le cadre de la présente invention, tout type de fonte d'acier, et notamment une fonte à graphite lamellaire (fonte grise), une fonte à graphite sphéroïdal (fonte grise), une fonte à cœur noir (fonte blanche malléable), une fonte à cœur blanc (fonte blanche malléable), une fonte sans graphite, ou une fonte vermiculaire.

[0017] Par contre, il est nécessaire, pour permettre une bonne adhésion du revêtement vitreux sur la fonte, que celle-ci présente une rugosité de surface Ra comprise entre 5 et 15 μm avec un nombre de pics RPC compris entre 20 et 200 pics par cm, comme illustré sur la figure 1. Ces deux conditions (Ra et nombre de pics) sont nécessaires pour obtenir une adhérence suffisante du revêtement vitreux sur la fonte d'acier. Pour une rugosité équivalente Ra, un nombre de pics trop faible conduira à des fissurations et un décollement du revêtement lors des cycles de lavage en lave-vaisselle.

[0018] Avantageusement, on pourra utiliser, dans le cadre de la présente invention, une huile de silicone présentant une viscosité cinématique à 20°C de 10 à $1000 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Lorsque la viscosité de l'huile est trop élevée (notamment supérieure à $1000 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$), son incorporation dans la matrice sol-gel est défavorisée, tandis que lorsque la viscosité de l'huile est trop faible (notamment inférieure à $10 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$), l'incorporation de l'huile est certes plus aisée, mais l'efficacité du revêtement sol-gel vis-à-vis de la tenue au lave vaisselle est moindre

[0019] On utilisera de préférence une huile réactive choisie parmi les huiles chlorées, aminées, vinylées, époxydées, méthacryliées, hydroxylées et les huiles avec terminaisons anhydrides ou hydrures.

[0020] De manière avantageuse, le polyalcoxylate métallique de la matrice du matériau sol-gel du revêtement vitreux selon l'invention peut comprendre au moins un polysiloxane.

[0021] Par ailleurs, le matériau sol-gel du revêtement vitreux selon l'invention peut comprendre en outre au moins 5% en poids par rapport au poids total du revêtement d'au moins un oxyde métallique colloïdal dispersé dans ladite matrice, cet oxyde pouvant être choisi dans le groupe comprenant la silice, l'alumine, le dioxyde de titane, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de vanadium et l'oxyde de zirconium.

[0022] Avantageusement, le revêtement vitreux de l'article selon l'invention peut comprendre successivement à partir du support :

- une première couche continue pigmentée et/ou pailletée de matériau sol-gel, cette première couche étant disposée directement sur l'une des faces du support et étant elle-même recouverte par
- une deuxième couche continue et transparente de matériau sol-gel, pouvant être pailletée,

les matériaux sol-gel des première et deuxième couches pouvant être identiques ou différents et comprenant chacun une matrice formée à partir d'au moins un polyalcoxylate métallique et au moins une huile de silicone réactive ou non.

[0023] Avantageusement, le pigment pouvant être contenu dans la première couche peut être choisi parmi les pigments thermostables, les sels métalliques, les pigments semi-conducteurs thermochromes et leurs mélanges.

[0024] Avantageusement, les paillettes pouvant être contenues dans les première et deuxième couches peuvent être choisies parmi les paillettes métalliques (notamment en aluminium, en acier inoxydable, en nickel, en cuivre, en fer, ou en alliage Cu-Zn), les paillettes de mica, paillettes de mica enrobées par de l'oxyde de titane et ou un oxyde de fer, les paillettes de silice enrobées par du dioxyde de titane, les paillettes de silice enrobées par un oxyde de fer, la nacre naturelle en paillettes.

[0025] Selon un premier mode de réalisation particulièrement avantageux de cette configuration bicouche (première couche pigmentée et/ou pailletée, recouverte d'une deuxième couche transparente, pouvant être pailletée), l'article selon la présente invention peut comprendre en outre, entre les première et deuxième couches de revêtement vitreux, un décor à au moins un motif comportant au moins un pigment.

[0026] De préférence, le décor peut être fonctionnel avec un motif comportant une composition pigmentaire thermo-

chrome avec au moins un pigment semi-conducteur thermochrome.

[0027] A titre de pigments thermochromes utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer l'oxyde ferrique Fe_2O_3 (par exemple celui commercialisé par la société Bayer sous la dénomination Bayferrox), le rouge de pérylène, associé à un pigment noir, et des oxydes métalliques semi-conducteurs, qui sont de préférence choisis parmi les semi-conducteurs suivants :

- V_2O_5 , qui présente à température ambiante une couleur jaune orangée,
- Bi_2O_3 , qui présente à température ambiante une couleur blanc cassé, très légèrement jaune,
- $BiVO_4$, qui est jaune à température ambiante,
- WO_3 , CeO_2 , In_2O_3 très semblables à Bi_2O_3 , et
- Fe_2O_3 , qui peut-être de orangé à brun à température ambiante, et
- le SC pyrochlore $Y_{1,84}Ca_{0,16}Ti_{1,84}V_{0,16}O_{1,84}$ qui est jaune-orangé à température ambiante.

[0028] Selon un deuxième mode de réalisation particulièrement avantageux de cette configuration bicouche (première couche pigmentée et/ou pailletée, recouverte d'une deuxième couche transparente, pouvant être pailletée), la deuxième couche du revêtement vitreux et/ou une couche intermédiaire disposée entre les première et deuxième couches peut comprendre des particules magnétisables, avec au moins une zone dans laquelle lesdites particules sont essentiellement perpendiculaires au support.

[0029] Les particules magnétisables peuvent se présenter sous différentes natures.

[0030] Dans le cadre de la présente invention, les particules magnétisables peuvent être avantageusement des particules comprenant au moins un métal ferromagnétique.

[0031] Elles peuvent être de nature homogène c'est-à-dire constituées du même matériau ou de nature composite, c'est-à-dire que les particules magnétisables ont une structure cœur-enveloppe, dans laquelle le métal ferromagnétique est dans le cœur et/ou dans l'enveloppe desdites particules.

[0032] A titre d'exemples de particules magnétisables composites, on peut notamment citer des paillettes de mica enrobées d'oxyde de fer Fe_2O_3 ou des fibres d'acier inoxydable enrobées d'un matériau sol-gel, comme protection vis-à-vis de la corrosion lors des étapes de mise en œuvre du revêtement, ou encore des paillettes en matériau plastique enrobées d'oxyde de fer Fe_2O_3 , ou des paillettes dont le cœur est en métal ferromagnétique et l'enveloppe est en un matériau plastique ou en un matériau sol-gel.

[0033] Le revêtement vitreux selon l'invention peut en outre avantageusement comprendre des particules non magnétisables pour améliorer le renforcement du revêtement, ces particules non magnétisables étant incluses dans la ou les couches du revêtement contenant les particules magnétisables. Ces particules non magnétisables, peuvent être de forme quelconque (sphériques, fibres ou paillettes ou « irrégulières »), de taille micrométrique, voire même nanométrique.

[0034] A titre de particules non magnétisables utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer les paillettes de mica, et les paillettes de mica ou de silice enrobées de dioxyde de titane.

[0035] L'article selon l'invention peut avantageusement être un article culinaire présentant une face intérieure pouvant recevoir des aliments et une face extérieure destinée à être disposée vers la source de chaleur, ledit revêtement vitreux étant appliqué sur l'une au moins desdites faces intérieure et extérieure, ou bien un article chauffant tel qu'un accessoire de barbecue, un accessoire de cheminée, une cuve de chauffe-eau, un poêle à combustibles, un conduit d'évacuation de cheminée, une baignoire ou encore du mobilier d'extérieur (par exemple du mobilier de jardin).

[0036] La présente invention a encore pour objet un procédé de fabrication d'un revêtement vitreux directement sur un support en fonte d'acier, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) fourniture et/ou réalisation du support présentant deux faces opposées ;
- b) traitement de surface, notamment mécanique tel qu'un grenailage ou un sablage ou un décapage laser de la ou des faces du support destinées à être revêtues, pour obtenir une rugosité de surface Ra comprise entre 5 et 15 μm avec un nombre de pics compris entre 50 et 200 par centimètre ;
- c) préparation d'une composition sol-gel comprenant au moins un précurseur sol-gel de type alcoxyde métallique et au moins une huile de silicium réactive ou non ;
- d) hydrolyse dudit précurseur sol-gel par introduction d'eau et d'un catalyseur acide ou basique, suivie d'une réaction de condensation partielle pour obtenir une composition sol-gel SG ;
- e) application, directement sur l'une au moins des faces du support, d'au moins une couche de composition sol-gel SG ; et
- f) cuisson à une température comprise entre 200°C et 400°C.

[0037] Le procédé selon l'invention est simplifié (en particulier le temps de procédé est réduit) et énergétiquement économique par rapport à un procédé d'émaillage. En effet, que le revêtement vitreux soit réalisé par application d'une seule ou de deux couches de composition sol-gel, le procédé selon l'invention ne comporte qu'une seule étape de

cuisson, qui est réalisée à des températures bien inférieures (de l'ordre de 200 à 400°C) à celles classiquement mises en oeuvre dans des procédés d'émaillage (typiquement de l'ordre de 800°C).

[0038] En outre, la durée du procédé selon l'invention est bien inférieure également à celle d'un procédé d'émaillage.

[0039] Enfin, le traitement de surface de la fonte est avantageusement un traitement mécanique (typiquement de type sablage ou grenaillage) moins agressif (c'est-à-dire conduire à un état de surface moins rugueux) que celui nécessité par un procédé d'émaillage), ce qui là aussi permet d'améliorer les cadences de revêtement.

[0040] Le traitement de surface mécanique peut être réalisé dans le cadre de la présente invention par tout médium adapté présentant une morphologie angulaire, comme du sable (sablage), un corindon ou une grenaille métallique (grenaillage avec de l'acier, notamment inoxydable). La taille du médium de sablage ou de grenaillage détermine le profil de la rugosité obtenue.

[0041] Des média de sablage ou de grenaillage présentant une taille comprise entre 35 et 140 mesh (105 à 500 μm) sont préférés. Si la granulométrie est trop forte, on obtient une valeur de Ra trop élevée et un nombre de pics trop faible. L'adhérence est bonne, mais l'aspect du revêtement devient trop rugueux. Si la granulométrie est trop faible, la valeur de Ra est trop faible et le nombre de pics trop grand. L'adhérence chute alors.

[0042] Grâce à la cuisson basse température de ces revêtements par rapport aux émaux et de la moindre complexité du procédé par rapport à un procédé d'émaillage, bon nombre de défauts d'aspect sont évités, et le taux de rebut est beaucoup plus faible.

[0043] L'huile de silicone et le support sont tels que définis précédemment.

[0044] On utilise de préférence, à titre de précurseur sol-gel, un alcoxyde métallique choisi dans le groupe constitué par :

- les précurseurs répondant à la formule générale $M_1(OR_1)_n$,
- les précurseurs répondant à la formule générale $M_2(OR_2)_{(n-1)}R_2'$, et
- les précurseurs répondant à la formule générale $M_3(OR_3)_{(n-2)}R_3'{}_2$, avec :

R_1, R_2, R_3 ou R_3' désignant un groupement alkyle en C_1 - C_4 ,
 R_2' désignant un groupement alkyle en C_1 - C_4 , ou phényle,
n étant un nombre entier correspondant à la valence maximale des métaux M_1 , M_2 ou M_3 ,
 M_1 M_2 ou M_3 désignant un métal choisi parmi Si, B, Zr, Ti, Al, V.

[0045] L'alcoxyde métallique peut donc être avantageusement choisi, par exemple, parmi les alcoxysilanes, les aluminates, les titanates, les zirconates, les vanadates, les borates et leurs mélanges.

[0046] On utilise de préférence un alcooxsilane à titre de précurseur sol-gel.

[0047] De manière avantageuse, le procédé selon l'invention peut en outre avantageusement comprendre entre les étapes e) et f) une étape d'application e') d'au moins une couche de composition sol-gel sur la face opposée à celle préalablement revêtue d'une couche de composition sol-gel.

[0048] De manière avantageuse, le procédé selon l'invention peut en outre avantageusement comprendre un séchage à une température comprise entre 40°C et 90°C, qui est réalisé entre l'application de la ou des couches de composition sol-gel et la cuisson f). Le séchage est particulièrement recommandé lorsque le revêtement sol-gel comporte un décor.

[0049] De préférence, le procédé selon l'invention peut comprendre les étapes suivantes dans le cas d'une application bicouche de compositions sol-gel :

- e1) on applique, directement sur l'une au moins au moins des faces du support, une première couche continue pigmentée et/ou pailletée de composition sol-gel SG, sur laquelle
- e2) on applique une deuxième couche continue d'une composition sol-gel exempte de pigments et pouvant contenir des paillettes.

[0050] Les pigments et les paillettes utilisables dans le cadre du procédé de l'invention sont tels que définis précédemment.

[0051] De manière avantageuse, le procédé selon l'invention peut en outre comprendre entre les étapes e1) et e2) d'application des première et deuxième couche de compositions sol-gel :

- une étape de séchage de la première couche, puis
- une étape de réalisation d'un décor comprenant l'application d'au moins une couche de décor comprenant au moins pigment ;

l'application de la deuxième couche étant immédiatement suivie d'un séchage avant la cuisson f).

[0052] Si le pigment est un semi-conducteur (SC) thermochrome, le décor sera dit fonctionnel car il pourra être utilisé à titre d'indicateur de température. Le pigment SC thermochrome est tel que défini précédemment.

[0053] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants. Dans ces exemples, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en pourcentages massiques.

EXEMPLES

5

Produits

Supports :

10 [0054]

- en fonte d'acier grise,
- en fonte d'acier blanche.

15

Huile de silicone :

[0055] Huile méthyl silicone réactive commercialisée par la société Wacker sous la dénomination OEL CT101M réactive.

20

Composition sol-gel :

25 [0056]

- Précurseur sol-gel : méthyltriéthoxysilane (MTES)
- Charge colloïdale : silice colloïdale sous forme de solution aqueuse à 30% de silice, commercialisée par la société Clariant sous la dénomination commerciale Klebosol,
- Solvant : isopropanol.

30 Pigments

[0057] Pigment noir minéral commercialisé par la société Ferro sous la dénomination commerciale « FA 1260 »,

- pigment noir minéral commercialisé par la société Ferro sous la dénomination commerciale « FA 1220 »,

35

Tests

Résistance au lave-vaisselle

[0058] On effectue un test de résistance au lave-vaisselle en utilisant un détergent pour lave-vaisselle commercialisé par la société SUN sous la dénomination « SUN Tout-un » (marque déposée), se présentant notamment sous forme de tablettes, et en observant quel est l'état du revêtement céramique déposé sur le support en fonte d'acier après un nombre donné de cycles de lavage.

[0059] Adhérence/résistance aux chocs : On utilisera le test de résistance au choc des pièces émaillées (essai au pistolet), selon la norme NF ISO 4532.

EXEMPLE 1 (selon l'invention) : préparation d'une composition sol-gel SG selon l'invention comprenant une huile méthyl-silicone

[0060] On a réalisé une première composition sol-gel SG1 selon l'invention dont la composition est donnée dans le tableau 1 ci-après :

Tableau 1 :

55

<i>Composition SG1</i>	<i>Quantité (g)</i>
solution aqueuse à 30% de silice colloïdale : Klebosol	26
Eau	9

(suite)

Composition SG1	Quantité (g)
Isopropanol	5
Pigment noir FA 1220	22
Huile silicone Wacker OEL CT101M	0,6
MéthylTriéthoxysilane (MTES)	37
Acide formique	0,4
TOTAL	100

EXEMPLE 2 (comparatif) : préparation d'une composition sol-gel SG témoin exempt d'huile de silicone

[0061] On a réalisé une deuxième composition sol-gel SG2 (à titre de comparaison) dont la composition est donnée dans le tableau 2 ci-après :

Tableau 2 :

Composition SG2	Quantité (g)
solution aqueuse à 30% de silice colloïdale : Klebosol	26
Eau	9
Isopropanol	5
Pigment noir FA 1220	22,6
MéthylTriéthoxysilane (MTES)	37
Acide formique	0,4
TOTAL	100

EXEMPLE 3 (selon l'invention) : réalisation d'un revêtement vitreux à base d'huile de silicone sur un support en fonte d'acier grise grenaillé

[0062] On applique par enduction au pistolet pneumatique la composition sol-gel SG1 sur un support en fonte d'acier grenaillé avec une grenaille angulaire d'acier inoxydable de taille 90 mesh, de manière à former une couche de revêtement sol-gel. Le support en fonte d'acier préalablement grenaillé présente une rugosité de surface Ra de 7 μm avec un nombre de pics par centimètre RPc de 60 pics/cm.

[0063] Puis on réalise un traitement thermique de l'article à 250°C pendant 30 minutes, afin de densifier la couche de revêtement sol-gel.

[0064] Cet article est ensuite passé au lave-vaisselle.

[0065] A l'issue de 100 cycles de lave-vaisselle, on n'observe aucune dégradation du revêtement.

[0066] De plus, le test de résistance au choc est bon, c'est-à-dire qu'on n'observe pas de cassure du revêtement laissant apparaître le métal pour une force de choc appliquée de 20 Newtons.

EXEMPLE 4 (comparatif) : réalisation d'un revêtement vitreux exempt d'huile de silicone sur un support en fonte d'acier grise grenaillé

[0067] On applique par enduction au pistolet pneumatique la composition sol-gel SG2 sur un support en fonte d'acier grenaillé avec le même médium que dans l'exemple 3, de manière à former une couche de revêtement sol-gel. Le support en fonte d'acier préalablement grenaillé présente donc un état de rugosité de surface dont les caractéristiques sont identiques à celles de l'exemple 3.

[0068] Puis, on réalise un traitement thermique de l'article à 250°C pendant 30 minutes, afin de densifier la couche de revêtement sol-gel.

[0069] Cet article est ensuite passé au lave-vaisselle.

[0070] On observe que, malgré une bonne adhérence du revêtement sur la fonte (le test au choc mécanique à 20 Newtons est bon, on n'observe pas d'éclats au métal comme dans l'exemple 3) et l'absence de fissurations du film de

revêtement vitreux des points de corrosion se forment dès 30 cycles de lave-vaisselle. L'hydrophobie du revêtement n'est donc pas suffisante pour repousser l'eau chargée en composés alcalins (détergents) du lave-vaisselle, qui parvient à s'infiltrer jusqu'au support en fonte, créant ces points de corrosion.

5 **EXEMPLE 5 (comparatif) : réalisation d'un revêtement vitreux à base d'huile de silicone sur un support en fonte d'acier grise non grenaillé**

[0071] On applique par enduction au pistolet pneumatique la composition sol-gel SG1 sur un support en fonte d'acier grise non grenaillé, de manière à former une couche de revêtement sol-gel. Le support en fonte d'acier est sensiblement 10 lisse, le Ra mesuré étant de 1 μm .

[0072] Puis, on réalise un traitement thermique de l'article à 250°C pendant 30 minutes, afin de densifier la couche de revêtement sol-gel.

[0073] Cet article est ensuite testé au lave-vaisselle.

[0074] On observe, malgré une hydrophobie élevée du revêtement vitreux, une détérioration du revêtement à partir 15 de 20 cycles de lave-vaisselle et un décollement important de ce revêtement : de fait un tel revêtement ne permet plus de protéger la fonte d'acier.

[0075] De plus, le test de résistance au choc à 20 Newtons n'est pas acceptable, des éclats au métal apparaissent après choc.

[0076] La comparaison de l'exemple 3 aux exemples comparatifs 4 et 5 montre que les deux paramètres revendiqués 20 (présence d'huile silicone dans le revêtement céramique, et grenailage adapté de la fonte) sont nécessaires pour obtenir une bonne résistance du revêtement vitreux au lave-vaisselle.

25 **EXEMPLE 6 (selon l'invention) : réalisation d'un revêtement vitreux à base d'huile de silicone sur un support en fonte d'acier blanche grenaillée**

[0077] On reprend exactement le mode de réalisation de l'exemple 3, mais sur un support en fonte blanche (au lieu de la fonte grise). Le support en fonte d'acier préalablement grenaillé avec une grenaille en acier inoxydable de taille 60 mesh présente une rugosité de surface Ra de 6 μm avec un nombre de pics par centimètre RPc de 75 pics/cm.

[0078] Les résultats au test de résistance au lave vaisselle (100 cycles) et à la résistance au choc sont bons.

30 **Revendications**

1. Article comprenant un support en fonte d'acier présentant deux faces opposées, **caractérisé en ce qu'il comporte** 35 un revêtement vitreux se présentant sous la forme d'au moins une couche continue d'un matériau sol-gel comprenant une matrice formée à partir d'au moins un polyalcoxylate métallique et au moins une huile de silicone réactive ou non, ladite couche de matériau sol-gel étant disposée directement sur l'une au moins des faces dudit support, et **en ce que** ladite face munie d'un revêtement vitreux présente une rugosité de surface Ra comprise entre 3 et 15 μm avec un nombre de pics par centimètre RPc compris entre 50 et 200.
2. Article selon la revendication 1, dans lequel le nombre de pics par centimètre de la face munie d'un revêtement vitreux est compris entre 90 et 120.
3. Article selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel le support en une fonte à graphite lamellaire, ou une fonte à graphite sphéroïdal, ou une fonte à cœur noir, ou une fonte à cœur blanc, ou une fonte sans graphite, ou encore 45 une fonte vermiculaire.
4. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'huile de silicone présente une viscosité cinématique à 20°C de 10 à 1000 $10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.
5. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'huile de silicone est une huile réactive choisie parmi les huiles chlorées, aminées, vinylées, époxydées, méthacrylées, hydroxylées, et les huiles avec terminaisons anhydrides ou hydrures.
6. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le polyalcoxylate métallique comprend au moins 55 un polysiloxane.
7. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le matériau sol-gel comprend en outre au moins

5% en poids par rapport au poids total du revêtement d'au moins un oxyde métallique colloïdal dispersé dans ladite matrice, ledit oxyde étant choisi dans le groupe comprenant la silice, l'alumine, le dioxyde de titane, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de vanadium et l'oxyde de zirconium.

5 **8.** Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le revêtement vitreux comprend successivement à partir de l'une des faces du support :

- 10 - une première couche continue pigmentée et/ou pailletée de matériau sol-gel, ladite première couche étant disposée directement sur l'une des faces dudit support et étant elle-même recouverte par
- une deuxième couche continue et transparente de matériau sol-gel, pouvant être pailletée,

15 et dans lequel les matériaux sol-gel des première et deuxième couches étant identiques ou différents et comprenant chacun une matrice formée à partir d'au moins un polyalcoxylate métallique et au moins une huile de silicium réactive ou non.

19 **9.** Article selon la revendication 8, dans lequel le pigment de la première couche est choisi parmi les pigments thermostables, les sels métalliques, les pigments semi-conducteurs thermochromes et leurs mélanges.

20 **10.** Article selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, dans lequel les paillettes des première et deuxième couches sont choisies parmi les paillettes métalliques, les paillettes de mica, paillettes de mica enrobées par de l'oxyde de titane et/ou un oxyde de fer, les paillettes de silice enrobées par du dioxyde de titane, les paillettes de silice enrobées par un oxyde de fer, la nacre naturelle en paillettes.

25 **11.** Article selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, comprenant en outre, entre les première et deuxième couche de revêtement vitreux, un décor à au moins un motif comportant au moins un pigment.

30 **12.** Article selon la revendication 11, dans lequel le décor est fonctionnel et ledit motif comporte une composition pigmentaire thermochrome avec au moins un pigment semi-conducteur thermochrome et, de manière optionnelle, un pigment thermostable.

35 **13.** Article selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans lequel la deuxième couche du revêtement vitreux et/ou une couche intermédiaire disposée entre les première et deuxième couches comprennent des particules magnétisables, avec au moins une zone dans laquelle lesdites particules sont essentiellement perpendiculaires au support.

40 **14.** Article selon la revendication 13, dans lequel lesdites particules magnétisables comprennent au moins un métal ferromagnétique.

45 **15.** Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, qui est un article culinaire présentant une face intérieure pouvant recevoir des aliments et une face extérieure destinée à être disposée vers la source de chaleur, ledit revêtement vitreux étant appliqué sur l'une au moins desdites faces intérieure et extérieure.

50 **16.** Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, qui est un article chauffant choisi parmi les accessoires de barbecue, les accessoires de cheminée, les cuves de chauffe-eau, les poêles à combustibles, les conduits d'évacuation de cheminée, les baignoires et le mobilier d'extérieur tel que le mobilier de jardin.

55 **17.** Procédé de fabrication d'un revêtement vitreux directement sur un support en fonte d'acier, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) fourniture et/ou réalisation du support présentant deux faces opposées ;
b) traitement de surface de la ou des faces du support destinées à être revêtues, pour obtenir une rugosité de surface Ra comprise entre 5 et 15 μm avec un nombre de pics compris entre 50 et 200 par centimètre ;
c) préparation d'une composition sol-gel comprenant au moins un précurseur sol-gel de type alcoxyde métallique et au moins une huile de silicium réactive ou non ;
d) hydrolyse dudit précurseur sol-gel par introduction d'eau et d'un catalyseur acide ou basique, suivie d'une réaction de condensation partielle pour obtenir une composition sol-gel SG ;
e) application, directement sur l'une au moins des faces du support, d'au moins une couche de composition sol-gel SG ; et

f) cuisson à une température comprise entre 200°C et 400°C.

5 18. Procédé selon la revendication 17, comprenant en outre, entre les étapes e) et f) une étape d'application e') d'au moins une couche de composition sol-gel sur la face opposée à celle préalablement revêtue d'une couche de composition sol-gel.

10 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18, **caractérisé en ce qu'il comprend** en outre un séchage à une température comprise entre 40°C et 90°C, qui est réalisé entre l'application de la ou des couches de composition sol-gel et la cuisson f).

15 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, dans lequel :

e1) on applique, directement sur l'une au moins au moins des faces du support, une première couche continue pigmentée et/ou pailletée de composition sol-gel SG, sur laquelle

15 e2) on applique une deuxième couche continue d'une composition sol-gel exempte de pigments et pouvant contenir des paillettes.

20 21. Procédé selon la revendication 20, comprenant en outre, entre les étapes e1) et e2) d'application des première et deuxième couche de compositions sol-gel :

- une étape de séchage de la première couche, puis

- une étape de réalisation d'un décor fonctionnel comprenant l'application d'au moins une couche de décor comprenant au moins pigment semi-conducteur thermochrome,

25 et dans lequel l'application de la deuxième couche est immédiatement suivie d'un séchage avant la cuisson f).

20 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, le traitement de surface du support est un traitement mécanique, de préférence un grenaillage ou un sablage.

30

35

40

45

50

55



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 13 19 1586

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)	
X	US 2011/174826 A1 (LE BRIS STEPHANIE [FR] ET AL) 21 juillet 2011 (2011-07-21)	1,3,4,6, 7,15,17, 19,22	INV. C23C18/12 A47J36/02 C09D183/04	
Y	* alinéa [0008]; exemples 8, 9 * * alinéa [0026] * * alinéa [0037] * * alinéa [0054] * * alinéa [0084] * * alinéa [0086] * * alinéa [0179] * * alinéa [0185] - alinéa [0186] * * alinéa [0045] * * alinéa [0264] * * alinéa [0267] * * alinéa [0134] * ----- US 2012/018433 A1 (LE BRIS STEPHANIE [FR] ET AL) 26 janvier 2012 (2012-01-26) * alinéa [0093] - alinéa [0098] * * alinéa [0023] * * alinéa [0031] * * alinéa [0011] - alinéa [0012] * * alinéa [0136] * * alinéa [0084] * * alinéa [0137] - alinéa [0138]; revendication 38 * * alinéa [0132] * * alinéa [0096] * * alinéa [0125] * ----- -/-	2,5, 8-14,16, 18,20,21	DOMAINE TECHNIQUE RECHERCHES (IPC)	
			C23C A47J C09D	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			Examinateur Telias, Gabriela	
2	Lieu de la recherche La Haye	Date d'achèvement de la recherche 4 décembre 2013		
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire				



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 13 19 1586

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
Y	<p>Hugh J. Roper: "Selecting the right abrasive", Journal of Protective Coatings and Linings, 1 juin 2006 (2006-06-01), pages 4-8, XP055073698, Extrait de l'Internet: URL:http://www.paintsquare.com/store/assets/JPCL_abr_ebook.pdf [extrait le 2013-07-31] * page 8, ligne 4, alinéa 5 - page 8, ligne 8, alinéa 6; tableaux 1,2 *</p> <p>-----</p>	2	
Y	<p>US 2012/269976 A1 (HUANG YAN [CN] ET AL) 25 octobre 2012 (2012-10-25) * alinéa [0037]; exemple 2 *</p> <p>-----</p>	5	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
2	<p>Lieu de la recherche La Haye</p>	<p>Date d'achèvement de la recherche 4 décembre 2013</p>	Examinateur Telias, Gabriela
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 13 19 1586

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

04-12-2013

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2011174826	A1	21-07-2011	CN	102066011 A		18-05-2011
			EP	2334445 A2		22-06-2011
			FR	2937235 A1		23-04-2010
			US	2011174826 A1		21-07-2011
			US	2013149444 A1		13-06-2013
			WO	2010043827 A2		22-04-2010
<hr/>						
US 2012018433	A1	26-01-2012	CN	102407638 A		11-04-2012
			EP	2412846 A1		01-02-2012
			FR	2962937 A1		27-01-2012
			US	2012018433 A1		26-01-2012
<hr/>						
US 2012269976	A1	25-10-2012	BR	102012009649 A2		04-06-2013
			CN	102757728 A		31-10-2012
			JP	2012229407 A		22-11-2012
			US	2012269976 A1		25-10-2012
<hr/>						

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 20110111239 A [0013]